

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-106954

(43)Date of publication of application : 07.05.1991

(51)Int.Cl.

C08L 23/26
// C08F 8/44

(21)Application number : 01-243546

(71)Applicant : DU PONT MITSUI POLYCHEM CO
LTD

(22)Date of filing : 21.09.1989

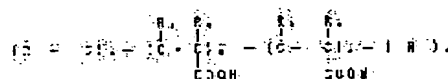
(72)Inventor : HIRASAWA EISAKU

(54) IONOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the antistatic properties and thermoformability by compounding at least two ionomers in each of which at least a part of an ethylene-unsatd. carboxylic acid copolymer is neutralized with a specific alkali metal.

CONSTITUTION: The title composition comprises at least two ionomers in each of which at least a part of an ethylene-unsatd. carboxylic acid copolymer, i.e., the base polymer of the ionomer, of the formula (wherein R1 to R4 are each H, alkyl, etc.; M is an alkali metal; R is a comonomer component optionally further contained; and a, b, c, and d are each a molar fraction, and $a+b+c+d=1$, $a>0$, $b>0$, $c\geq 0$, and $d\geq 0$) is neutralized with 1.3mmol or lower (based on 1g of the total compsn.) alkali metal selected from the group consisting of K, Rb, and Cs, and which have different unsatd. carboxylic acid contents in the ethylene-unsatd. carboxylic acid copolymers from each other.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-106954

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)5月7日

C 08 L 23/26
// C 08 F 8/44

LDP
MHU

7107-4 J
8016-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

⑭ 発明の名称 アイオノマー組成物

⑰ 特 願 平1-243546

⑱ 出 願 平1(1989)9月21日

⑲ 発 明 者 平 沢 栄 作 千葉県市原市加茂543-4
⑳ 出 願 人 三井・デュボンポリケ 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
ミカル株式会社
㉑ 代 理 人 弁理士 山 口 和

明 細 書

1. 発明の名称

アイオノマー組成物

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の一部又は全部がカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれたアルカリ金属で中和されているアイオノマーの少なくとも2種以上を混合して成る組成物であって、該アルカリ金属量は上記組成物1g当り1.3ミリモル未満の量で存在し、かつ、上記アイオノマーのうち、少なくとも2種のアイオノマーはベースとなるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体中の不飽和カルボン酸含有量が互いに異なっていることを特徴とするアイオノマー組成物。

(2) アイオノマー組成物中の該アルカリ金属含有量が組成物1g当り0.4ミリモル以上である請求項(1)記載のアイオノマー組成物。

(3) アイオノマー組成物が、ベースとなるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体中の不飽和カルボ

ン酸含有量が少なくとも2モル以上異なっている2種のアイオノマーを少なくとも含有していることを特徴とする請求項(1)又は(2)記載のアイオノマー組成物。

(4) 請求項(1)、(2)、(3)のいずれかに記載のアイオノマー組成物と他の熱可塑性重合体を配合してなるアイオノマー組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規なアイオノマー組成物に関する。さらに詳しくは本発明は帯電防止性能と熱成形加工性に優れたアイオノマー組成物に関する。

〔従来の技術及びその問題点〕

一般に熱可塑性重合体の成形品は静電気を帯び易く、そのため使用時あるいは加工時に帯電による種々の障害が発生することはよく知られている。従来、これら成形品の帯電防止法としては種々の方法が提案され実施されてきたが、いずれの方法も何らかの問題点を含んでいた。例えば帯電防止剤を練り込む方法が一般に採用されている

が、帯電防止剤のブリードによって表面のべとつきや汚染が生じたり、外部条件による導電性の変化が大きい、あるいは効果の持続性に欠けるなどの欠点があった。また導電性カーボン等の導電性充填剤を添加する方法も知られているが、多量に添加しないと安定した帯電防止効果が得られず、そのため成形品が不透明となり、また、充填剤が成形品表面から剥落して汚染するという難点があった。さらに成形品表面に金属や金属酸化物などの導電性材料を塗布や蒸着により被覆する方法も知られているが、単純な形状のものでないと適用が難しくまたコスト高となり、その上不透明になるといった問題点があった。

このような諸欠点を回避する試みとして重合体自体に帯電防止性能を付与しようとする提案もすでに行われている。例えば特開昭60-240704号公報によれば、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のNa, K, Rb及びCsから選ばれるアルカリ金属で中和したアイオノマーであって、アルカリ金属量が少なくとも1.3ミリモル/g樹脂の導電性樹脂

リ金属量でも十分な帯電防止性を発現しうる処方を見出すに至った。従って本発明の目的は、同一帯電防止性能で、より吸湿性が低減されそれ故成形加工時の発泡傾向が低減されたアイオノマーを提供することにある。本発明の他の目的は、不飽和カルボン酸含有量のより少ないエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーを使用することができ、従って同一帯電防止性能であって、耐熱性が改善され、より安価に入手しうるアイオノマーを提供することにある。本発明のさらに別の目的はこのようなアイオノマーと他の熱可塑性重合体とからなる帯電防止性能の改良された組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の一部又は全部がカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれたアルカリ金属で中和されているアイオノマーの少なくとも2種以上のブレンドであって、該アルカリ金属量はブレンド1g当たり1.3ミリモル未満の量で存在し、かつ、

が開示されている。本発明者らがこの提案について検討したところ、確かに前述したような従来技術の欠点を解消しているものの次のような問題点があることを認めた。すなわち十分な帯電防止効果を得るためには、アルカリ金属量が1.5ミリモル/g以上含有させる必要があり、その結果吸湿し易く、成形加工時に発泡トラブルを生じ易いこと、またアルカリ金属を高濃度で含有させるためにエチレン・不飽和カルボン酸共重合体中の不飽和カルボン酸含有量を必然的に高める必要があること、その結果アイオノマーの融点は低くなり、耐熱性が充分でないため、用途が制限されることなどの欠点があった。またこのような不飽和カルボン酸含有の高い共重合体は製造コストが高つくという問題点があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者らはこの提案における前記欠点もしくは問題点を改善すべく検討を行った。その結果、2種以上のアイオノマーを混合したアイオノマー組成物を用いることによって、より少ないアルカ

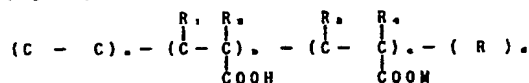
上記アイオノマーのうち、少なくとも2種のアイオノマーは、ベースとなるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体中の不飽和カルボン酸含有量が互いに異なっているアイオノマー組成物である。

本発明のアイオノマー組成物は、2種以上のアイオノマーのブレンドからなる。各アイオノマーのベースとなるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、エチレンと不飽和カルボン酸の2元共重合体である必要はなく、他に不飽和カルボン酸エステルやビニルエステルなどのモノマーを重合成分として含有する多元共重合体であってもよい。

前記不飽和カルボン酸としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸が好ましく、例えばアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノエチルなどを例示することができる。また共重合体の第3成分として用いられる前記不飽和カルボン酸エステルとしては、上記 α 、 β -不飽和カルボン酸のエステル、例えばメチル、エチル、イソブチル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、*tert*-ブチル、2-エチルヘキシル、などの

エステルを挙げることができる。またビニルエステルとして酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどを例示することができる。

而して本発明で用いられるアイオノマーは、上記ベースとなるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体の不飽和カルボン酸部分の一部又は全部が、カリウム、ルビシウム及びセシウムから選ばれるアルカリ金属で中和しているものである。これを模式的に示すと



(但し、 R_1, R_2, R_3, R_4 は水素、アルキル基、その他置換基、 M はアルカリ金属、 R は他に含有されてもよい重合成分、 a, b, c, d はモル分率であり、 $a+b+c+d=1$ 、 $a>0$ 、 $b\geq 0$ 、 $c>0$ 、 $d\geq 0$) で示される。

本発明においては、このようなアイオノマーの少なくとも2種以上をブレンドするものであるが、そのうちの少なくとも2種のアイオノマー

下、一層好ましくは2.8モル%以下であるが、あまり低含有量のものを用いると、アイオノマーの優れた特性、例えば透明性や強靱性が損なわれる傾向にあるので、その含有量が0.5モル%以上、とくに0.8モル%以上のものを用いるのが好ましい。

本発明のアイオノマー組成物は少なくとも2種以上のアイオノマーのブレンドであるが、勿論3種以上のアイオノマーの組成物であっても良い。そして3種以上のアイオノマーブレンドの場合、そのうちの少なくとも2種のアイオノマーは、ベースとなるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体中の不飽和カルボン酸含有量が互いに異なっていることを要する。例えば不飽和カルボン酸含有量の高いアイオノマーと不飽和カルボン酸含有量の低いアイオノマーは、それぞれ2種以上用いてもよい。

アイオノマーとしては、また目的に応じ種々のメルトフローレートのものを使用することができる。例えば190℃、2160g荷重におけるメ

ルトフローレートが0.05~1000g/10分のものを使用することができる。

この場合、ブレンドの効果を充分享受するためには、不飽和カルボン酸含有量の多いものと少ないものとは、その含有量は少なくとも2モル%以上、好ましくは4モル%以上、より好ましくは5モル%以上異っているものを用いるのが好ましい。そして帯電防止性能良好なものを得るためには、不飽和カルボン酸含有量の多いものは、不飽和カルボン酸含有量が6モル以上(前述の $b+c$ が0.06以上)、好ましくは7モル%以上であるが、あまりその含有量の多いものは吸水性、吸湿性が大きく、また生産コストも高いので、その含有量が15モル%以下程度のものを用いるのが好ましい。また不飽和カルボン酸含有量の低いものは、ブレンド物の帯電防止性能を良好なものとし、かつ吸湿性を低減させるために不飽和カルボン酸の含有量は5モル%以下、好ましくは3.5モル%以

下、一層好ましくは2.8モル%以下であるが、あまり低含有量のものを用いると、アイオノマーの優れた特性、例えば透明性や強靱性が損なわれる傾向にあるので、その含有量が0.5モル%以上、とくに0.8モル%以上のものを用いるのが好ましい。

本発明のアイオノマー組成物においては、前述のとおり、不飽和カルボン酸含有量の高いアイオノマーと不飽和カルボン酸含有量の低いアイオノマーとの不飽和カルボン酸含有量が少なくとも2モル以上離れているのが好ましい。3種以上のアイオノマー組成物の場合は、不飽和カルボン酸含有量の最大のもので最小のものとの差が2モル%以上である、すなわち、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体中の不飽和カルボン酸含有量が少なくとも2モル以上異なっている2種のアイオノマーを少なくとも含有しているのが好ましいが、その他に、不飽和カルボン酸含有量が両者の中間領域に属するアイオノマーを、性能を低下せしめない程度にブレンドすることは差支えない。しかしながら通常はこのようなブレンドは帯電防止性能の上からは却って負の効果がでる場合が多い。

不飽和カルボン酸エステルあるいはビニルエステルのような他に含有されていてもよい単量体

は、アイオノマー中、例えば20モル%以下程度含有されていてもよい。

本発明の組成物中におけるアイオノマー中のアルカリ金属は、カリウム、ルビジウム及びセシウムから選ばれる。これらのアルカリ金属の中では価格、入手容易性等からカリウムが特に好ましい。

上記アルカリ金属の含有量は、ブレンドするアイオノマーの種類によっても若干異なってくるが、アイオノマー組成物中、少なくとも0.4ミリモル/g組成物以上、好ましくは0.7ミリモル/g組成物であれば帯電防止性を良好なレベルに保つことができる。

一方帯電防止性の点からはその含有量は多くてもよいが、あまり多いと吸湿性が増加し、成形加工にトラブルを生じることがあるので、1.3ミリモル/g組成物未満であり、好ましくは1.2ミリモル/g組成物以下に保つことにより、吸湿性を大幅に減少させ、かつ帯電防止性能も充分発揮できるので好ましい。

(2) 不飽和カルボン酸エステル含有量の異なるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体をブレンドしつつ、又はブレンドしてから共けん化する方法。

(3) 予めそれぞれのエチレン・不飽和カルボン酸共重合体またはエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をアイオノマー化しておいてからブレンドする方法。

(4) 一方をアイオノマー化しておき、他方のベースポリマーであるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体を熔融混合する方法。

上記方法の原料となるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体やエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体は、高圧高温条件下、ラジカル共重合によって製造することができる。またアイオノマー化の方法はすでに知られているように、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体を、アルカリ金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、酢酸塩、アルコキシド等によって、熔融状態又は水等の媒体に溶解又は懸濁した状態で、部分的又は完

また、本発明のアイオノマー組成物中には、少量の他の金属イオン種、例えば、亜鉛、リチウム、マグネシウム、ナトリウムなどを含んでも差支えないが、多くの場合帯電防止性能を損なうかあるいは吸湿性を増大させる方向に働き、アルカリ金属含有量を少量に抑えることを意図した本発明の目的に反するので、できるだけ低濃度にすることが好ましく、通常は含有させない方が好ましい。特にリチウム、ナトリウムなどの他のアルカリ金属を含む場合には、アルカリ金属の合計含有量として、1.5ミリモル/g組成物以下、好ましくは1.3ミリモル/g組成物未満とすべきである。また亜鉛、マグネシウム、カルシウムなどの2価の金属イオンは、例えば0.2ミリモル/g組成物以下にするのが好ましい。

本発明のアイオノマー組成物を製造するには次のような方法を例示することができる。

(1) 不飽和カルボン酸含有量の異なるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体をブレンドしつつ、又はブレンドしてから共イオン化する方法。

全に中和する方法、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をアルカリ金属イオンの存在下でけん化する方法などがあるが、押出機等を利用して、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体とアルカリ金属化合物を熔融混練する方法が最も簡便で経済性に優れている。

なお本発明のアイオノマー組成物におけるブレンド比は、帯電防止性能と低吸水性、低吸湿性のバランスを考慮すると、不飽和カルボン酸含有量の高いアイオノマー10~80重量部、好ましくは15~60重量部に對し、不飽和カルボン酸含有量の低いアイオノマーを90~20重量部、好ましくは85~40重量部とするのがよい。

このようなアイオノマー組成物はそのまま、あるいは所望に応じ任意の添加剤、例えば酸化防止剤、耐候安定剤、滑剤、スリッパ剤、顔料、染料、架橋剤、発泡剤、粘着付与樹脂などを加え、種々の用途に利用できる。例えば包装フィルム、くつ、マット、コンテナ、壁紙、バッテリーセパレータなどに利用できる。あるいは他の熱可塑性

樹脂、紙、金属等との積層体として使用できる。更に水性ディスパージョンにして導電性コーティング剤のような用途にもできる。

このようなアイオノマー組成物は他の熱可塑性重合体をブレンドすることによって改質することができる。また他の熱可塑性重合体に、帯電防止付与の目的で配合することができる。上記熱可塑性重合体としては、例えば高圧法ポリエチレン、線状中、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体のようなポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、スチレン・ブタジエンブロックコポリマー及びその水素添加物の如きスチレン系重合体、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、非晶質ナイロンのようなポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートのようなポリエステル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレ

また従来提案されている高濃度でアルカリ金属を含有する導電性アイオノマーに比較して低アルカリ濃度で同一帯電防止レベルに達成させることができ、その結果吸湿性、吸水性が低く、成形時の発泡を起こし難く、成形加工が容易となる。また耐熱性が良好であるため、用途の制限も緩和される。さらにより安価に製造できるという利点もある。

またこのアイオノマー組成物を他の熱可塑性重合体に配合することによって帯電防止効果を付与することができる。

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお実施例およびその原料として用いた熱可塑性樹脂の物性、および得られた樹脂組成物の物性の測定方法は次のとおりである。

○使用した熱可塑性樹脂

(1) 酸共重合体(エチレン-メタクリル酸共重合体、ランダムコポリマー)

ンエーテル、アクリル樹脂、オレフィン系エラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリ塩化ビニルなどを例示することができる。使用目的によっても異なるが、前記アイオノマー組成物と熱可塑性重合体は、例えば前者5~99重量部、好ましくは10~99重量部に對し、後者95~1重量部、好ましくは90~1重量部の如き割合で配合することができる。勿論このような配合物を製造するに当っては、予め調製されたアイオノマー組成物と熱可塑性樹脂を配合する方法のみならず、アイオノマー組成物の原料となるベースポリマーの組成物と熱可塑性樹脂を配合した後、アイオノマー化する方法を採用してもよい。

【発明の効果】

本発明によれば、従来の導電性樹脂の有する欠点がない帯電防止性能の優れた成形品が得ることが可能である。すなわち非帯電効果が永続的で経時的な低下がない。また水等の接触によっても非帯電性を損なわないし、湿気による影響も少ない。

	メタクリル酸 含量		MFR (190℃ dg/10分)
	wt%	mol%	
酸共重合体 -1	30	12.2	14
-2	20	7.5	67
-3	15	5.4	60
-4	12	4.3	14
-5	10	3.5	35
-6	8.0	2.8	15
-7	4.0	1.3	7

(2) 酸共重合体、アイオノマー以外の熱可塑性樹脂

- ・低密度ポリエチレン(LDPE)
密度(23℃) 0.923g/ml
MFR(190℃) 5.0dg/分
- ・エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)
酢酸ビニル含量10重量%
MFR(190℃) 9dg/min
- ・6ナイロン
東レ牌製CM-1017C

○測定方法

- ・MFR JIS K 6760

- ・表面固有抵抗 東京電子製高低抵抗計
Model TR-3を使用して測定
- ・摩擦帯電性 サンプルを綿布で強くこすり、0.5cm角のティシュペーパーが吸い付くか否かで判定した。
- ・吸湿性 サンプルの1mm厚シート又は100μm厚フィルムを1ヶ月間20～27℃、60～70%相対湿度下に放置したときの給水量を測定し、吸湿性とした。
- ・吸水性 サンプルの1mm厚プレスシートを50℃温水中に1時間浸漬後、サンプル中の水分値(表面付着水を除く)を測定して吸水性とした。

実施例 1～4

東洋精機製ラボプラストミル(50ml容量)に酸共重合体-2(7.5モル%メタクリル酸含量)と酸共重合体7(1.3モル%メタクリル酸含量)のペレットを表1の割合で合計40g添加し、220℃、毎分60回転にて混合した。酸共重合体が溶融した後、これに炭酸カリウム粉末を表1に

照気にて7日放置後の吸湿度を測定し、さらに50℃温水1時間浸漬後、吸水率の測定を行なった。結果を表1に示す。

比較例 1～10

酸共重合体1～7を夫々単独で使用する以外は実施例1～4と同様にして、単独の酸共重合体からのカリウムアイオノマーを作った。

作成したカリウムアイオノマーを実施例1～4と同様にして1mm厚プレスシートを作成した。カリウムイオン量が1.3ミリモル/g樹脂を超えるカリウムアイオノマーは熱プレス時に吸湿した水分の蒸発の為発泡を生じ、熱プレスを2回以上くり返して作成したシートについて実施例1～4と同様にして表面固有抵抗、吸湿性、吸水性の測定を行なった。カリウムイオン量が1.2ミリモル/g樹脂を超えるアイオノマーはいずれも表面固有抵抗が $10^{12}\Omega$ 以下で、摩擦による帯電は生じなかったが、吸湿、吸水性は実施例1～4の非帯電性アイオノマーに比較して著しく高かった。イオン含量が1.3ミリモル/g樹脂未満のカリウムアイ

オノマーはいずれも表面固有抵抗が $10^{12}\Omega$ 以上で、かつ摩擦により帯電した。結果を表1に示す。割合で加え、同じ温度回転数にて混練した。炭酸カリウムが添加されると同時に、イオン化反応が始り反応に伴う炭酸ガスと水とが発生し、ラボプラストミルの樹脂が発泡が生じ同時に混練トルクが上昇した。発泡は炭酸カリウムの添加6分後には収まり、トルクの上昇も7分後には平衡に達し、10分後にはイオン化反応は完了していた。

ラボプラストミルより生成したカリウムアイオノマーを取り出し、160℃50kg/cm²の圧力下で、熱プレスを行い、その後50kg/cm²20℃の冷却プレスで冷却することによりサンプルの1mm厚みのシートを作成した。発泡のない半透明ないし透明なシートを得た。

このプレスシートを約25℃、相対湿度60～70%の空气中で4日間放置後、表面固有抵抗及び摩擦帯電性の測定を行ったところ、表面固有抵抗 $10^7 \sim 10^{11}\Omega$ でいずれも摩擦による静電気の発生は認められなかった。

またシートを20～27℃、相対湿度60～70%の雰

オノマーはいずれも表面固有抵抗が $10^{12}\Omega$ 以上で、かつ摩擦により帯電した。結果を表1に示す。

比較例 11～12

酸共重合体2を単独に使用し、イオン源として炭酸ナトリウムおよび酸化亜鉛を使用する以外は実施例と同様にして、ナトリウムおよび亜鉛アイオノマーを合成し、1mm厚プレスシートを作成した。いずれも金属塩含量が1.3ミリモル/g樹脂を超えているにもかかわらず、 $10^{12}\Omega$ をはるかに超える表面固有抵抗を示し摩擦によって容易に帯電した。結果を表1に示す。

以下余白

表 1 (続き)

No.	酸共重合体組成		金属イオン含量 (mol/g 樹脂)	表面固有抵抗 (Ω)	摩擦 帯電性	吸水性 (吸湿性) (wt%)
	成分	重量部				
比較例 7	酸共重合体-3	100	Kイオン 1.27 (イオン化度73%)	10^{12} 以上	帯電	23 (3.8)
" 8	酸共重合体-4	100	Kイオン 1.16 (イオン化度83%)	10^{12} 以上	帯電	17 (3.1)
" 9	酸共重合体-5	100	Kイオン 0.98 (イオン化度85%)	10^{12} 以上	帯電	9.2 (3.3)
" 10	酸共重合体-7	100	Kイオン 0.41 (イオン化度88%)	10^{12} 以上	帯電	1.3 (1.3)
" 11	酸共重合体-2	100	Naイオン 1.65	10^{12} 以上	帯電	-
" 12	酸共重合体-2	100	Znイオン 1.65	10^{12} 以上	帯電	-

表 1

No.	酸共重合体組成		金属イオン含量 (mol/g 樹脂)	表面固有抵抗 (Ω)	摩擦 帯電性	吸水性 (吸湿性) (wt%)
	成分	重量部				
実施例 1	酸共重合体-2 酸共重合体-7	50 50	Kイオン 1.16 (イオン化度83%)	6×10^7	帯電せず	17.0 (4.2)
" 2	酸共重合体-2 酸共重合体-7	40 60	Kイオン 0.94 (イオン化度78%)	10^8	帯電せず	8.9 (3.4)
" 3	酸共重合体-2 酸共重合体-7	30 70	Kイオン 0.72 (イオン化度70%)	8.5×10^{10}	帯電せず	2.6 (2.2)
" 4	酸共重合体-2 酸共重合体-7	50 50	Kイオン 0.87 (イオン化度62%)	10^{12}	帯電せず	5.0 (2.8)

表 1 (続き)

No.	酸共重合体組成		金属イオン含量 (mol/g 樹脂)	表面固有抵抗 (Ω)	摩擦 帯電性	吸水性 (吸湿性) (wt%)
	成分	重量部				
比較例 1	酸共重合体-1	100	Kイオン 2.34 (イオン化度67%)	2×10^7	帯電せず	183.0 (11.1)
" 2	酸共重合体-2	100	Kイオン 1.65 (イオン化度71%)	9×10^7	帯電せず	58.0 (6.9)
" 3	酸共重合体-2	100	Kイオン 1.27 (イオン化度55%)	10^{12} 以上	帯電	25.0
" 4	酸共重合体-2	100	Kイオン 0.89 (イオン化度38%)	10^{12} 以上	帯電	1.1
" 5	酸共重合体-2	100	Kイオン 0.45 (イオン化度19%)	10^{12} 以上	帯電	0.30
" 6	酸共重合体-3	100	Kイオン 1.42 (イオン化度81%)	3×10^{11}	帯電せず	41 (5.9)

実施例 5 ～ 8

65mm径のペント装置付きスクリー押出機に、酸共重合体2および酸共重合体7のペレットを表2に示す割合にてブレンドして供給し、これに又炭酸カリウムの粉末を50重量%含む酸共重合体によるマスターバッチを表2に示すようなKイオン濃度(0.70～1.16 mol/g 樹脂)で供給し、樹脂温度240℃で、押出量15kg/時にてイオン化を行ない、カリウムアイオノマーのペレットを得た。このアイオノマーを、スクリー径30mmのインフレフィルム成形機にて樹脂温度200～230℃の条件で100 μm 厚のフィルムを作成した。フィルム成形時に発泡はなく、フィルム成形は容易であった。またフィルム作成時、通常低密度ポリエチレンフィルム成形時に見られる静電気の発生は認められなかった。フィルム作成直後および25℃、60%相対湿度の雰囲気にて4日間放置した後のフィルムの表面固有抵抗および摩擦による帯電を測定したところ、いずれも低い抵抗を示し、帯電は認められなかった。結果を表2に示す。

表 2

No.	酸共重合体組成		金属イオン含量 ($\mu\text{mol/g}$ 樹脂)	フィルム作成直後		25℃、60%相対湿度で 4日間経過後	
	成	分		表面固有 抵抗 Ω	厚さ 帯電性	表面固有 抵抗 Ω	厚さ 帯電性
実施例5	酸共重合体-2	50	Kイオン 1.16 (イオン化度83%)	5×10^7	帯電せず	1×10^7	帯電せず
	酸共重合体-7	50					
6	酸共重合体-2	45	Kイオン 1.04 (イオン化度80%)	2×10^8	帯電せず	1×10^8	帯電せず
	酸共重合体-7	55					
7	酸共重合体-2	40	Kイオン 0.93 (イオン化度70%)	4×10^8	帯電せず	5×10^8	帯電せず
	酸共重合体-7	60					
8	酸共重合体-2	30	Kイオン 0.70 (イオン化度68%)	1×10^{10}	帯電せず	4×10^{11}	帯電せず
	酸共重合体-7	70					

温度で熔融混練した。得られた混練組成物を実施例1～4と同様にして熱プレスして1mm厚のシートを作成した。シート作成後、25℃、60%相対湿度の空气中に1週間シートを置いた後に、表面固有抵抗および厚さ帯電性を測定したところ、いずれも帯電性を示さなかった。結果を表4に示す。

以下余白

実施例9～10

実施例5～8のイオン化方法と同様にして、酸共重合体1の67% Kイオン化 (Kイオン濃度 $2.34 \mu\text{mol/g}$ 樹脂) アイオノマーのペレットを得た。このアイオノマー50重量部と、50重量部の酸共重合体6または酸共重合体7とを30mmスクリー径の押出機で220℃の樹脂温度にて熔融混練した。得られたアイオノマー組成物を実施例1～4と同様にして熱プレスして1mm厚のシートを得た。シートを25℃、60%相対湿度下に4日間置いた後、シートの表面固有抵抗および厚さ帯電性を測定したところ、いずれも帯電しなかった。結果を表3に示す。

実施例11、12

実施例5のカリウムアイオノマーとエチレン・酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル含量10wt%、MFR10dg/分) および上記アイオノマーと6ナイロンとをそれぞれ表4に示す割合で30mmスクリー径の押出機で230℃の樹脂

表 3

No.	アイオノマー組成物組成		金属イオン含量 ($\mu\text{mol/g}$ 樹脂)	表面固有抵抗 Ω	厚さ帯電性
	成	分			
実施例9	アイオノマー (酸共重合体-1のイオン化物)	50	Kイオン 1.17	5×10^{11}	帯電せず
	酸共重合体-6	50			
10	アイオノマー (酸共重合体-1のイオン化物)	50	Kイオン 1.17	1×10^{10}	帯電せず
	酸共重合体-7	50			

表 4

No.	熱可塑性樹脂組成物組成		表面固有抵抗 Ω	厚さ帯電性
	成	分		
実施例11	実施例5のアイオノマー	15	2×10^{10}	帯電せず
	6ナイロン	85		
実施例12	実施例5のアイオノマー	25	1×10^{11}	帯電せず
	エチレン・酢酸ビニル共重合体	75		

特許出願人 三井・デュポンポリケミカル株式会社
代理人 弁理士 山口 和

手続補正書

平成 2 年 1 1 月 27 日

特許庁長官 楠松 敏 殿

1. 事件の表示

平成 1 年特許願第 2 4 3 5 4 6 号

2. 発明の名称

アイオノマー組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号

名称 三井・デュポンポリケミカル株式会社

代表者 今道 明

4. 代理人 〒 1 1 3 電話 03(5689)4720 番

住所 東京都文京区本郷 5-25-8

香川ビル

氏名 井理士 (7049) 山口 和

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正により増加する請求項の数 0

7. 補正の対象

(1) 明細書の特許請求の範囲の欄

(2) 明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。

(2) 明細書 8 頁 1 2 行「6 モル」の後に、

『%』を加入する。

(3) 明細書 10 頁 7 行～行「モル」の後に、

『%』を加入する。

(4) 明細書 13 頁 2 行「カルボン酸」の後に、

『エステル』を加入する。

(5) 明細書 17 頁下 2 行

「(1) 酸共重合体 (エチレン-メタクリル酸共重合体、ランダムコポリマー)」とあるを、

『(1) 酸共重合体 (エチレン-メタクリル酸共重合体およびエチレン-メタクリル酸-アクリル酸イソブチル共重合体、ランダムコポリマー)』と訂正する。

(6) 明細書 18 頁の表を下記のとおり訂正する。



方 式 審 査



『

	メタクリル 酸含量		アクリル酸 イソブチル 含量		MFR (190℃、 dg/分)
	wt%	mol%	wt%	mol%	
酸共重合体 -1	30	12.2	—	—	14
-2	20	7.5	—	—	67
-3	15	5.4	—	—	60
-4	12	4.3	—	—	14
-5	10	3.5	—	—	35
-6	8.0	2.8	—	—	15
-7	4.0	1.3	—	—	7
-8	10	3.5	—	—	500
-9	5	1.8	10	2.5	35

度 245℃、押出量 14 kg/ 時にイオン化を行いカリウムアイオノマーのペレットを得た。このアイオノマーをスクリー径 50 μm のインフレーション成形機にて樹脂温度 200～230℃の条件で 50 μm 厚のフィルムを作成した。フィルム成形時に発泡はなく、透明なフィルムが容易に得られた。フィルム作成後 23℃、50% 相対湿度の雰囲気にて 4 日間放置後のフィルム表面固有抵抗および摩擦による帯電を測定したところ、いずれも低い抵抗値を示し、帯電は認められなかった。結果を表 5 に示す。

以下余白

(6) 明細書 30 頁表 4 の次に頁を変えて、下記の文および表を加入する。

『実施例 13、14』

実施例 5～8 で使用したと同じ押出機に表 5 に示すように三種類の酸共重合体ペレットをブレンドして供給し、これに又炭酸カリウムの粉末を 50 重量を含む酸共重合体によるマスターバッチを、表 5 に示した K イオン濃度で供給し、樹脂温

表 5

No.	酸 共 重 合 体 組 成		金属イオン含量 (mmol/g 樹脂)	23℃、50%相対湿度で 4日間経過後の物性	
				表面固有抵抗 (Ω)	摩擦帯電性
実施例13	酸共重合体-2	40	1.20	1.7×10^8	帯電せず
		30			
		30			
実施例14	酸共重合体-2	30	1.09	5.9×10^8	帯電せず
		30			
		40			

表 6

No.	出 脂 組 成		25℃、60%相対湿度で 4日間経過後の物性	
			表面固有抵抗 (Ω)	摩擦帯電性
実施例15	成分	ブレンド比 (重量%)	5×10^{11}	帯電せず
		25% 75%		
実施例16	成分	ブレンド比 (重量%)	1×10^{12}	帯電せず
		15% 85%		

実施例 15、16

実施例 5 のカリウムアイオノマーペレットと低密度ポリエチレン (密度 0.923 g/cm³, MFR 5.0 dg/分) ペレットとをそれぞれ表 6 に示す割合にてドライブレンドした後 65 mm 径スクルー押出機に供給し、220℃で温度にて混練してペレットを得た。このペレットを実施例 5～8 と同じインフレーション成形機にて樹脂温度 200～230℃の条件で 50 μm 厚のフィルムを成形した。フィルムは半透明で発泡はなく、フィルム成形は容易であった。

フィルム成形後、25℃、60%相対湿度の雰囲気にて4日間放置した後、フィルムの表面固有抵抗及び摩擦による帯電を測定したところ、いずれも帯電は認められなかった。結果を表 6 に示す。

以下余白

〔別 紙〕

I

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の一部又は全部がカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれたアルカリ金属で中和されているアイオノマーの少なくとも2種以上を混合して成る組成物であって、該アルカリ金属量は上記組成物 1 g 当たり 1.3 ミリモル未満の量で存在し、かつ、上記アイオノマーのうち、少なくとも2種のアイオノマーはベースとなるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体中の不飽和カルボン酸含有量が互いに異なっていることを特徴とするアイオノマー組成物。

(2) アイオノマー組成物中の該アルカリ金属含有量が組成物 1 g 当たり 0.4 ミリモル以上である請求項 (1) 記載のアイオノマー組成物。

(3) アイオノマー組成物が、ベースとなるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体中の不飽和カルボン酸含有量が少なくとも2モル%以上異なってい

る 2 種のアイオノマーを少なくとも含有していることを特徴とする請求項 (1) 又は (2) 記載のアイオノマー組成物。

(4) 請求項 (1)、(2)、(3) のいずれかに記載のアイオノマー組成物と他の熱可塑性重合体を配合してなるアイオノマー組成物。 』